

W1614-02

**AZO COMPOUND OR ITS SALT AND DYE-BASED POLARIZING FILM  
CONTAINING THEM**

**Patent number:** JP2003064276  
**Publication date:** 2003-03-05  
**Inventor:** OTA YOSHITERU; HAYASHI SHIGETOSHI  
**Applicant:** SUMITOMO CHEM CO LTD  
**Classification:**  
- international: C09B31/057; C09B31/20; G02B5/30  
- european:  
**Application number:** JP20010255807 20010827  
**Priority number(s):**

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2003064276**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a salt of an azo compound useful as a dye in a dye-based polarizing film.

**SOLUTION:** The salt or the like of the azo compound expressed by formula (1) is provided. (wherein A denotes naphthyl having 1-3 sulfo or phenyl which has 1-2 groups selected from sulfo and carboxyl and may have alkyl or alkoxy. R<1> -R<4> denotes hydrogen or lower alkyl; R<5> denotes hydrogen or sulfo; D denotes -NHCO-, -N=N- or -NH-; and E denotes phenyl which may have 1-3 groups selected from hydroxy, amino, nitro, sulfo, carboxyl, alkyl and alkoxy).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64276

(P 2 0 0 3 - 6 4 2 7 6 A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム (参考)
C09B 31/057		C09B 31/057	2H049
31/20		31/20	
G02B 5/30		G02B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願2001-255807 (P 2001-255807)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年8月27日(2001.8.27)	(72) 発明者	太田 義輝 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	林 成年 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外1名)
		Fターム(参考)	2H049 BA02 BA28 BB43 BB44 BC09

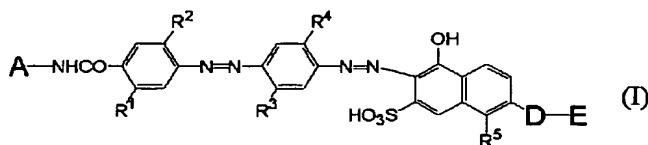
(54) 【発明の名称】 アゾ化合物又はその塩及びそれらを含む染料系偏光膜

(57) 【要約】

【解決手段】 式 (I)

【課題】 染料系偏光膜中の染料として有用なアゾ化合物の塩の提供。

【化1】



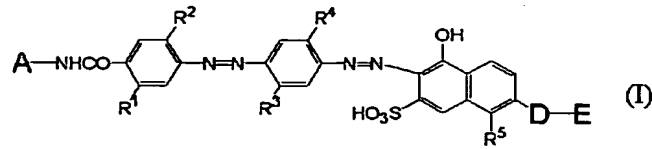
(式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の基を有し、アルキル若しくはアルコキシを有してもよいフェニルを表す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素又は低級アルキルを、R<sup>5</sup>は水素又はスルホを、Dは-NHCO-、-

N=N-又は-NH-を、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、アルキル及びアルコキシから選ばれる1～3個の基を有してもよいフェニルを表す。)で示されるアゾ化合物の塩等。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下式 (I)

## 【化1】



(式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表す。R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、同一又は相異なり、水素若しくは低級アルキルを表し、R<sup>6</sup>は水素若しくはスルホを表し、Dは-NHCO-、-N=N-若しくは-NH-を表し、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルを表す。)で示されるアゾ化合物又はその塩。

【請求項2】 Aが、2～3個のスルホを有する2-ナフチル、若しくは、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有するフェニルである請求項1に記載のアゾ化合物又はその塩。

【請求項3】 R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>が、同一又は相異なり、水素若しくはメチルである請求項1～2に記載のアゾ化合物又はその塩。

【請求項4】 Eが、p-ヒドロキシフェニル若しくはp-アミノフェニルである請求項1～3に記載のアゾ化合物又はその塩。

【請求項5】 請求項1～4に記載のアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染料系偏光膜。

【請求項6】 偏光膜基材が、ポリビニルアルコール系の樹脂からなるフィルムである請求項5に記載の染料系偏光膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アゾ化合物又はその塩及びそれらを含有してなる染料系偏光膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコール系のフィルム又は、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸若しくはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエん系のフィルム等の偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有させて製造される。これらのうち、ヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、熱に対する耐久性や水に対する耐久性が劣るため、高温・高湿の状態ではその性能が低下するという問題がある。このような耐久性を向上させるために、ホルムアルデヒド又はホウ酸を含む水溶液で処理する方法や、透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法等が考えられているが、未だ十分とはいえない。

【0003】 一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜は、ヨウ素系偏光膜に比べて熱及び水に対する耐久性に優れるものの、一般に初期偏光性能が劣る傾向があり、特に初期偏光性能に優れた偏光膜用染料が要望されている。

## 【0004】

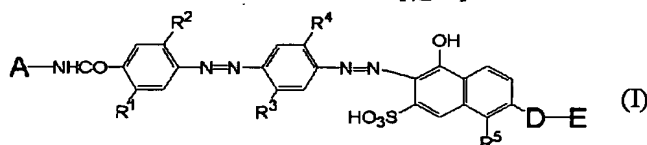
【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、偏光膜製造時の染色性が良好であり、偏光性能や、高温、高湿条件における耐久性及び耐光性に優れ、且つ、高分子フィルムに二色性染料を吸着配向させてなる液晶プロジェクター用途等の偏光膜において、500～580nmの範囲の領域をカバーする染料を探索した結果、特定のアゾ化合物又はその塩が上記目的を達成することを見出して、本発明を完成するに至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、(イ) 下式 (I)

## 【0006】

## 【化2】



【0007】 (式中、Aは、1～3個のスルホを有するナフチルを表すか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1～2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルを表す。R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、同一又は相異なり、水素若しくは低級アルキルを表し、R<sup>6</sup>は水素若しくはスルホを表し、D

は-NHCO-、-N=N-若しくは-NH-を表し、Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1～3個の基を有していてもよいフェニルを表す。)で示されるアゾ化合物又はその塩、並びに、(ロ) 上記(イ)のアゾ化合物又はその塩を偏光膜基材に含有してなる染

料系偏光膜を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】上式(I)におけるAは、1~3個のスルホを有するナフチルであるか、又は、スルホ及びカルボキシルから選ばれる1~2個の水溶性基を有し、低級アルキル若しくは低級アルコキシを有していてもよいフェニルである。該低級アルキル及び低級アルコキシとしては、炭素数1~4の直鎖又は分岐状の基が好ましい。低級アルキルの具体例としては、メチル、エチル及びプロピル等が挙げられる。低級アルコキシの具体例としては、メトキシ、エトキシ及びプロポキシ等が挙げられる。上記Aで示されるフェニルとしては、例えば2-, 3-又は4-スルホフェニル、2-, 3-又は4-カルボキシフェニル、2-, 4-又は2-, 5-ジスルホフェニル、3-, 5-ジカルボキシフェニル、2-カルボキシ-4-又は-5-スルホフェニル、及び、2-又は3-メチル-4-スルホフェニル等が挙げられる。

【0009】上記Aで示されるナフチルとしては、例えば、5-, 6-, 7-又は8-スルホ-2-ナフチル、4-, 5-, 6-又は7-スルホ-1-ナフチル、1-, 5-, 6-, 8-, 4-, 8-, 5-, 7-又は3-, 6-ジスルホ-2-ナフチル、3-, 6-又は4-, 6-ジスルホ-1-ナフチル、及び、1-, 5-, 7-, 3-, 6-, 8-又は4-, 6-, 8-トリスルホ-2-ナフチル等が挙げられる。Aとしては、4-スルホフェニル、及び、1-, 5-, 6-, 8-, 4-, 8-, 5-, 7-又は3-, 6-ジスルホ-2-ナフチル等のジスルホ-ナフチルが好ましく、殊に4-スルホフェニル及びジスルホ-2-ナフチルが好ましい。

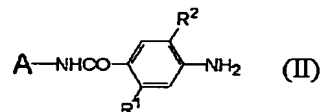
【0010】R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、同一又は相異なり、水素又は低級アルキルである。低級アルキルとしては、先にAで示されるフェニルにおける置換基として例示した基が挙げられる。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>としては、同一又は相異なり、水素又はメチルが好ましい。R<sup>5</sup>は水素又はスルホを表すが、水素がより好ましい。Dは-NHCO-, -N=N-又は-NH-を表すが、-NHCO-又は-N=N-が好ましい。Eはヒドロキシ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルボキシル、低級アルキル及び低級アルコキシから選ばれる1~3個の基を有していてもよいフェニルを表すが、該低級アルキル及び該低級アルコキシとしては、先にAで示されるフェニルにおける置換基として例示した基が挙げられる。Eとしては、4-ヒドロキシフ

ェニル又は4-アミノフェニルが好ましい。

【0011】アゾ化合物(I)又はその塩は、例えば、以下に述べる方法によって製造することができる。即ち、先ず、下式(II)

【0012】

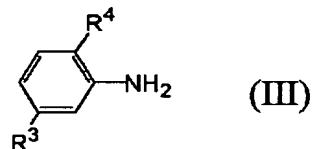
【化3】



【0013】(式中、A、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記の意味を表す。)で示されるアミド化合物を、酸性の水性媒体中、5~40℃の条件下で亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化する。得られたジアゾ化合物を下式(III)

【0014】

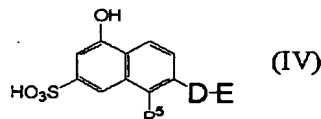
【化4】



【0015】(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記の意味を表す。)で示されるアニリン化合物と、水性媒体中、5~40℃、pH6~11の条件下で反応させることにより、モノアゾ化合物を得る。得られたモノアゾ化合物を、酸性の水性媒体中、5~40℃の条件下で亜硝酸ナトリウムと反応させてジアゾ化する。得られた第二ジアゾ化合物を、下式(IV)

【0016】

【化5】

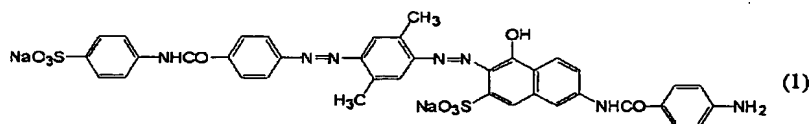


【0017】(式中、R<sup>5</sup>、D及びEは前記の意味を表す。)で示されるヒドロキシナフタレン化合物と、水性媒体中、5~40℃、pH6~11の条件下で反応させることにより、アゾ化合物(I)を得ることができる。

【0018】式(I)で示されるアゾ化合物としては、例えば、

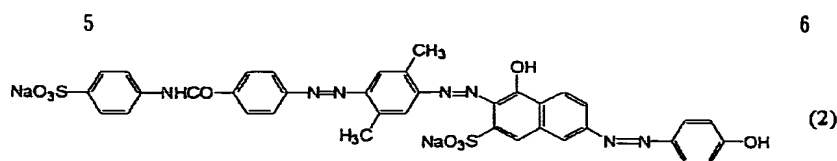
【0019】

【化6】



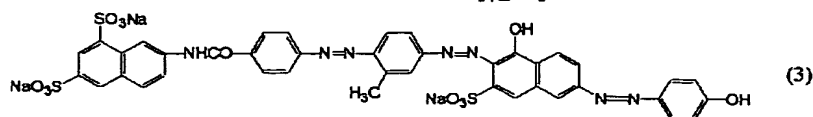
【化7】

【0020】



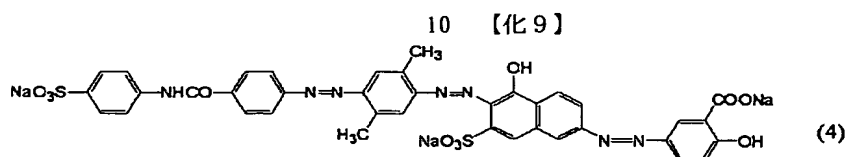
【0021】

【化8】



【0022】

【化9】



【0023】等が挙げられる。

【0024】アゾ化合物(I)が塩の形で存在する場合、その塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩やカリウム塩のようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び、エタノールアミン塩やアルキルアミン塩のような有機アミン塩等が挙げられる。アゾ化合物(I)を偏光膜

基材に含有させる場合は、ナトリウム塩の形で用いるのが好ましい。

【0025】アゾ化合物(I)又はその塩を偏光膜基材に含有させて偏光膜とする場合は、他の有機染料と併用することにより、色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる有機染料としては、二色性の高いものであればいかなる染料でもよいが、特に耐光性に優れる染料を選択することにより、液晶プロジェクター用途に適した偏光膜とすることができる。

【0026】アゾ化合物(I)と併用する有機染料をカラー・インデックス・ジェネリック・ネーム(Color Index Generic Name)で表すと、以下のものが例示される。

【0027】シー・アイ・ダイレクト・イエロー12

シー・アイ・ダイレクト・イエロー28

シー・アイ・ダイレクト・イエロー44

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ26

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ107

シー・アイ・ダイレクト・レッド2

シー・アイ・ダイレクト・レッド31

シー・アイ・ダイレクト・レッド79

シー・アイ・ダイレクト・レッド81

シー・アイ・ダイレクト・レッド247

【0028】本発明の染料系偏光膜は、アゾ化合物

(I) 又はその塩からなる二色性染料や、アゾ化合物

(I) 又はその塩と他の有機染料を含んでなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有させることによって、製造することができる。この

高分子フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン/酢酸ビニル(EVA)樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂等からなるものが利用される。ここでいうポリビニルアルコール系の樹脂には、ポリ酢酸ビニルの部分又は完全ケン化物であるポリビニルアルコール自体の他、ケン化EVA樹脂のような、酢酸ビニルと他の共重合可能な単量体、例えば、エチレンやプロピレンのようなオレフィン類、クロトン酸やアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、ビニルエーテル類等との共重合体のケン化物、更にはポリビニルアルコールをアルデヒドで変性したポリビニルホルマールやポリビニルアセタール等も包含される。偏光膜基材としては、ポリビニルアルコール系のフィルム、特にポリビニルアルコールフィルムが、染料の吸着性及び配向性の点から、好適に用いられる。

【0029】このような高分子フィルムに二色性染料を含有させるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のようにして行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染液を調製する。染液中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.0001~10重量%の範囲から選択される。又、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を染液中で0.1~10重量%用いるのが好適である。このようにして調製した染液に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40~80℃である。二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。高分子フィルムの延伸方法としては、例えば、湿式法や乾式法のような公知の方法等が挙げられる。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行ってもよく、染色の後に行ってもよい。

【0030】二色性染料を含有させ、配向させた高分子フィルムは、必要に応じて、公知の方法によりホウ酸処理等の後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率、偏光度及び耐久性を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの

種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的には  
 ホウ酸水溶液のホウ酸濃度を1~15重量%、好ましくは  
 5~10重量%の範囲とし、処理は30~80℃、好ましくは  
 50~80℃の温度範囲で行われる。更に必要  
 に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液でフィ  
 ックス処理を併せて行ってもよい。

【0031】このようにして得られる染料系偏光膜は、  
 その片面又は両面に、光学的透明性及び機械的強度に優  
 れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保  
 護膜を形成する材料は、従来から使用されているもので  
 よく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアク  
 リル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化ブ  
 ロピレン共重合体のようなフッ素樹脂系フィルム、ポリ  
 エステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、ポリ  
 アミド系フィルム等が用いられる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明  
 するが、本発明はこれらの例により、何ら限定されるも  
 のではない。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り  
 、重量%及び重量部を表す。

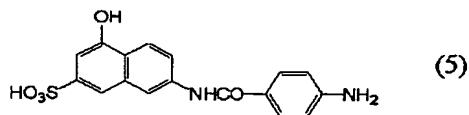
【0033】実施例1

4-(4-アミノベンゾイルアミノ)ベンゼンスルホン  
 酸ナトリウム160部と亜硝酸ナトリウム75部を水1  
 600部に加え、常温で、35%塩酸100部を加えて  
 2時間攪拌し、ジアゾ化合物aを得た。別途、N-スル  
 ホメチル-2,5-キシリジン120部と重炭酸ソーダ  
 140部を水500部に加え室温で攪拌した。得られた  
 液に、ジアゾ化合物aの液を1時間かけて仕込み、更に  
 1時間攪拌してカップリング反応を行った後、水酸化ナ  
 トリウムによりアルカリ性にした条件で、スルホメチル  
 基を加水分解し、モノアゾ化合物を得た。このモノアゾ  
 化合物280部と亜硝酸ナトリウム83部を水2800  
 部に加え、常温で、35%塩酸220部を加えて2時間  
 攪拌し、ジアゾ化合物bの反応液を得た。別途、式

(5)

【0034】

【化10】



【0035】で示される化合物270部と重炭酸ソーダ  
 150部を、水1400部とN-メチル-2-ピロリジ  
 ノン1400部の混合液に加え室温で攪拌した。この攪  
 拌混合物に、先に得たジアゾ化合物bの反応液を1時間  
 かけて添加した。添加終了後、更に1時間カップリング

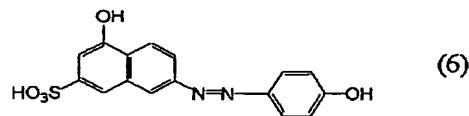
反応させ、前記式(1)で示されるジスアゾ化合物の塩  
 を得た。この塩のλ<sub>max</sub>は水性媒体中で535nmを示  
 した。

【0036】実施例2

実施例1と同様にしてジアゾ化合物bの反応液を得た。  
 次に、化合物(5)に代えて、下式(6)

【0037】

【化11】



【0038】で示される化合物を用いる以外は実施例1  
 に準拠して、重炭酸ソーダ、水、N-メチル-2-ピロ  
 リジノンとの攪拌混合物を得た。この混合物中に、実施  
 例1と同様にして得たジアゾ化合物bの反応液を添加  
 し、添加終了後、更にカップリング反応させて、前記式  
 (2)で示されるトリスアゾ化合物の塩を得た。この塩  
 のλ<sub>max</sub>は水性媒体中で560nmを示した。

20 【0039】実施例3

厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルム〔クラレ  
 ビニロン#7500、(株)クラレ製品〕を縦一軸に5  
 倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアル  
 コールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例1で得た  
 式(1)で示されるジスアゾ化合物の塩を0.025  
 %、染色助剤である芒硝を0.2%の濃度とした70℃  
 の水溶液に浸漬した。次に、78℃の7.5%ホウ酸水  
 溶液に5分間浸漬後、取出し、20℃の水で20秒間洗  
 浄し、50℃で乾燥して偏光膜を得た。この偏光膜のλ<sub>max</sub>  
 (膜の延伸方向の透過率が最小となる波長)は55  
 0nmであり、この偏光膜は高い偏光度を有し、高温・  
 高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。又、長  
 時間暴露に対する耐光性にも優れていた。

【0040】実施例4

実施例1で得たジスアゾ化合物の塩(1)に代えて、実  
 施例2で得たトリスアゾ化合物の塩(2)を用いる以外  
 は実施例3と同様に処理し、偏光膜を得た。得られた偏  
 光膜のλ<sub>max</sub>は550nmであった。この偏光膜は高い  
 偏光度を有し、高温・高湿の状態でも長時間にわたる耐  
 久性を示した。又、長時間暴露に対する耐光性にも優れ  
 ていた。

【0041】

【発明の効果】本発明のアゾ化合物又はその塩を含有す  
 る染料系偏光膜は、高い偏光性能を示し、耐久性と長時  
 間暴露に対する耐光性に優れるので、緑チャンネル用液  
 晶プロジェクター等の液晶表示体用途に好適である。